

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Patent (JP-B) No 2506374

(24) Date of registration: 02.04.1996

(51)Int.Cl.

G11B 7/24  
B41M 5/26

(21)Application number : 62-173564

(71)Applicant : KURARAY CO LTD  
KURARAY PURAZUMON DATA  
SYST KK

(22)Date of filing : 10.07.1987

(72)Inventor : KOBAYASHI HIDEKI  
IKEDA MINORU  
SAITO KOICHI  
OSADA SHIRO  
HORINO KOICHIRO

(30)Priority

Priority number : 61164275 Priority date : 11.07.1986 Priority country : JP

## (54) OPTICAL RECORDING MEDIUM AND RECORDING METHOD USING THE MEDIUM

(57)Abstract:

PURPOSE: To permit stable recording in a wide recording power range by providing an intermediate layer of specific conditions between a plastic substrate and thin metallic film.  
CONSTITUTION: This recording medium is formed by laminating the thin metallic film on the plastic substrate having fine rugged structure on the surface and is so formed that data writing by laser light is executed by strongly absorbing the laser light of a prescribed wavelength region. The intermediate layer which consists of V, Ta or silicon dioxide in addition to material Pt, Au, etc., having the m.p. higher than the m.p. of the metal forming the thin film or the heat conductivity lower than the heat conductivity of said metal is provided between said plastic substrate and the thin metallic film consisting of Pt, Au, Al, Cr, Ti, Fe, Ni, Ag, and Cu, etc., to the average thickness of the layer smaller than the thickness of the thin metallic film. The optical recording medium which has the distinct recording threshold, permits stable recording in the wide recording power range and has the excellent recording stability even when subjected to severe environmental conditions is obtd. by providing such intermediate layer to the medium.

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11) 特許番号

第2506374号

(45) 発行日 平成 8 年 (1996) 6 月 12 日

(24) 登録日 平成 8 年 (1996) 4 月 2 日

(51) Int.Cl. <sup>8</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
G 1 1 B 7/24	5 2 1	7215-5D	G 1 1 B 7/24	5 2 1 P
B 4 1 M 5/26		9464-5D	7/00	K
G 1 1 B 7/00		7416-2H	B 4 1 M 5/26	W

発明の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願昭62-173564

(22) 出願日 昭和62年(1987) 7 月 10 日

(65) 公開番号 特開昭63-153744

(43) 公開日 昭和63年(1988) 6 月 27 日

(31) 優先権主張番号 特願昭61-164275

(32) 優先日 昭61(1986) 7 月 11 日

(33) 優先権主張国 日本 (J P)

(73) 特許権者 999999999

株式会社クラレ

岡山県倉敷市酒津1621番地

(72) 発明者 小林 秀樹

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 池田 稔

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 斉藤 晃一

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 長田 司郎

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

(72) 発明者 堀野 紘一郎

倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内

審査官 岡本 利郎

(54) 【発明の名称】 光記録媒体及びそれを用いる記録方法

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板の上に金属薄膜を積層してなり、所定の波長領域のレーザ光を強く吸収して該レーザ光により該金属薄膜が変形しバブルが形成されることによってデータが書き込まれる光記録媒体において、該プラスチック基板と金属薄膜との間に、該薄膜を形成する金属より高い融点を有するか、あるいは低い熱伝導率を有する材料よりなり、平均的厚さが該金属薄膜の厚さより薄い中間層を設けることを特徴とする、光記録媒体。

【請求項 2】 平均表面レベルに対して横方向に測定した規則的な周期が、記録・再生用レーザの波長以下であり、その深さが 0.05～1 μm であるような規則的な凹凸構造を該プラスチック基板が有する特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

2

【請求項 3】 プラスチック基板側からレーザ光を照射したときの記録前の反射率が 5～60% の範囲にある特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

【請求項 4】 プラスチック表面の微細な凹凸が射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、フォトリソ法 (2P 法) などのプラスチック複製法により成形されている特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

【請求項 5】 金属薄膜を形成する金属の融点が 400℃ 以上である特許請求の範囲第 1 項記載の光記録媒体。

10 【請求項 6】 金属薄膜を形成する金属が白金、金、アルミニウム、クロム、チタン、鉄、ニッケル、銀又は銅の個々の金属又はそれらを主体とする合金である特許請求の範囲第 5 項記載の光記録媒体。

【請求項 7】 中間層を形成する材料が該金属薄膜を形成する金属より高い融点を有する材料である特許請求の範

図第1項記載の光記録媒体。

【請求項8】中間層を形成する材料が該金属薄膜を形成する金属より低い熱伝導率を有する材料である特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項9】中間層を形成する材料が金属若しくは半金属又はそれらの酸化物である特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項10】中間層を形成する材料が金、アルミニウム、クロム、チタン、ニッケル、バナジウム、タンタル又は二酸化ケイ素である特許請求の範囲第7項記載の光記録媒体。

【請求項11】金属薄膜を形成する金属が白金であり、中間層を形成する材料がクロム、チタン、バナジウム、タンタル又は二酸化ケイ素である特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項12】金属薄膜が保護層により保護されている特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項13】プラスチック基板の材料が熱可塑性樹脂である特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項14】熱可塑性樹脂がポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ポリカーボネート樹脂又はポリメタクリル樹脂である特許請求の範囲第13項記載の光記録媒体。

【請求項15】金属薄膜の厚さが5～200nmであり、中間層の平均的厚さが1～100nmである特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項16】金属薄膜の厚さが10～200nmであり、中間層の平均的厚さが1～50nmである特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項17】金属薄膜の厚さが10～200nmであり、中間層の平均的厚さが1～10nmである特許請求の範囲第1項記載の光記録媒体。

【請求項18】表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板と金属薄膜との間に、該薄膜を形成する金属より高い融点を有するか、あるいは低い熱伝導率を有する材料よりなり、平均的厚さが該金属薄膜の厚さより薄い中間層が設けられた光記録媒体を用い、レーザ光を照射することによりプラスチック基板の局部的分解によるガス発生を生じ、バブルを形成することにより、反射率が增大する部分を発生させることにより永久的記録を行う記録方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

本発明は、レーザ光によつて情報の記録及び再生を行なう光記録媒体及びそれを用いる記録方法に関する。更に詳しくは、射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、2P法等によつて成形されたプラスチック基板の上に、金属薄膜の反射層を設けた光記録媒体において、記録閾値が明確であり、広い記録パワー領域において安定した記録が可能であり、さらに経時的に記録感度に変化しない記録

安定性に優れた光記録媒体に関するものである。

【従来の技術】

レーザ光によつて情報の記録・再生を行なう光記録媒体は、半導体レーザ、記録材料、成膜技術などの基本技術の向上と、大容量記録が可能であるという特徴により最近急速に実用化の道が開かれてきた。レーザ光によつて記録を行なうためには、レーザ光を照射した部分に何らかの状態変化が必要であり、これによつて光学的変化をもたらすことが必要である。すでにバブル形成方式、穴あけ方式、非晶質－結晶質転移方式等が提案されている。

表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板の上に金属薄膜を設けた光記録媒体は、表面が平坦なプラスチック基板の上に金属薄膜を設けた記録媒体に比較して、記録用レーザ光を効率よく吸収するため、低いパワーで記録することが可能である特徴を有し、例えば特開昭59-135643号に、その技術が開示されている。

【発明が解決しようとする問題点】

しかし、低い記録パワー領域での記録においては、記録閾値が必ずしも明確ではなく、再生光により徐々にCNRが変化する場合があつた。

一方、記録パワーの高い領域では、記録されたビットが大きくなりすぎて、周囲のビットとの間でクロストークが発生したり、ビットに亀裂が生じるために、CNRが低下し、狭い記録パワー範囲で記録を行なわざるを得ず、ドライブ装置に対して大きな負担になつていた。

さらに過酷な条件下に暴露したときに記録閾値やCNRが変化するなど、記録特性が経時的に変化し、記録安定性に問題があつた。

本発明の目的は、上述した問題点を解決することを技術的課題として、記録閾値が明確であり、広い記録パワー範囲で安定した記録が可能であり、過酷な環境条件下におかれても記録安定性に優れた記録媒体を提供せんとするものである。

【問題点を解決するための手段】

本発明は表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板の上に、金属薄膜を設けてなり、所定の波長領域のレーザ光を強く吸収して該レーザ光によりデータが書き込まれることのできる光記録媒体において、上記プラスチック基板と金属薄膜の間に、該薄膜を形成する金属とは熱的特性を異にし、且つ平均的厚さが金属薄膜の厚さより薄い中間層を設けることを特徴とする光記録媒体である。

本発明の記録媒体の基本構造は、表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板上に、金属薄膜を設けた構造である。該基本構造は、例えば米国特許第4,616,237号明細書、特開昭59-135643号公報等を開示される方法により得られる。

用いられるプラスチックとしては、記録用レーザ光によつて照射された部分が熱分解や熱変形を生起する性質

を有するものであれば、何でも使用できる。それらは、例えばポリメチルメタクリレート（PMMA）やその共重合体、ポリカーボネート（PC）、ポリエステル、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂等の透明性に優れたプラスチック材料を例示することができる。

用いるレーザは特に限定するものではないが、ドライブ装置をコンパクトにするためには半導体レーザが好ましく、波長が750～850nm領域のものが使われる。この場合記録用パワーとしては一般に1～10mW程度の範囲で用いられる。

プラスチック基板表面の微細な凹凸は、例えば射出成形、射出圧縮成形、圧縮成形、2P法等の成形方法により基板が成形されるときに、微細な凹凸構造を有する成形金型を用いることにより容易に得られる。この微細な凹凸構造は、所定の波長領域のレーザ光を強く吸収して、該レーザ光による書き込みを容易にする性質を有する。該構造は一般に平均表面レベルに対して横方向に測定した規則的な周期が記録・再生用レーザ光の波長以下であり、その深さが0.05～1μmであることが好ましい。横方向の周期がレーザ光の波長を超えたり、その深さが0.05μmより小さいときは、表面が平坦なプラスチック基板と同程度の記録用パワーを要し、表面を凹凸構造にする効果が発現しない。一方、深さが1μmより大きくなると、記録用レーザ光を効率よく吸収する点では好ましいが、上述した成形方法により再現性よく、しかも短時間で成形することが困難となる。

本発明において金属薄膜として用いられる金属は400℃以上の融点を有することが好ましい。この温度より融点が低い金属の場合は、低い記録レーザパワーで記録が可能であるといった有利な点はあるが、記録可能なパワー範囲が狭く、金属膜に亀裂が生じたり、記録後の保存中にビットが変形することがあり、好ましくない。融点の上限は特に限定するものではないが、あまりにも融点が高いと記録レーザパワーが高すぎ、表面を凹凸構造にする特徴が損なわれるので、2000℃程度が好ましい。用いられる好ましい金属を例示するならば、白金、金、アルミニウム、クロムまたはチタンである。鉄、ニッケル、銀、銅等も用いることができる。又、合金であつてもよい。金属薄膜の厚さは、一般に5～200nmであることが好ましい。この範囲を超え、薄すぎると膜強度が十分でなく、記録時に亀裂が発生する。又、厚すぎると高い記録パワーを要し、表面を凹凸構造にする特徴が損なわれる。

本発明に用いられる中間層は、金属薄膜を形成する金属とは熱的特性を異にする必要がある。ここで言う熱的特性とは融点または熱伝導率を言う。本発明において、中間層が金属薄膜を形成する金属より高い融点を有するか、或は、低い熱伝導率を有するとき、記録閾値が明確となり広い記録パワー範囲で安定した記録ができるという効果が顕著となることが認められている。

白金は延性が高く、また各種の安定性及び取り扱い性の点で本発明の金属薄膜を形成する材料としては最も好ましい。該白金を金属薄膜として選択した場合を例にとり、具体的に中間層を形成すべき材料を例示すると、融点が著しく高い材料としては、例えばクロム、バナジウム、タンタル等が例示され、一方熱伝導率が著しく低い材料としては、チタン、二酸化ケイ素、バナジウム、タンタル等が例示される。これらの中でバナジウム及びタンタルは特に効果の大きい材料として注目される。これらの材料は一般に金属であるが、半金属又はそれらの酸化物であつてもよい。

第1表に本発明で用いられる材料の代表的な物性値を示す。

第 1 表

材料	融点(℃)	熱伝導率(cal/cm・sec・℃)
Pt	1772	0.174
Cr	1857	0.227
Au	1064	0.70
Ni	1453	0.21
Al	660	0.57
SiO <sub>2</sub>	1470	0.0255～0.0148
Ti	1660	0.053
V	1847	0.05
Ta	2996	0.13

本発明に用いられる中間層の厚さは、金属薄膜の厚さより薄いことが必要である。これは、プラスチック基板と金属薄膜とからなる光記録媒体の光学的特性（反射率、吸収率）を大きく変えないために必要である。中間層の厚さの下限は特に限定するものではなく、中間層の素材に応じて選択されるが、あまり薄いと効果が現われにくいので、平均的厚さ1nm以上が好ましい。中間層の厚さの上限は金属薄膜との関係で決定されるが、一般には100nm以下であり、特に50nm以下であることがよい。中間層は完全に連続した膜ではなく、島状構造であつても効果を十分発現するので、膜厚は“平均的厚さ”と表現した。

本発明における効果の発現機構は必ずしも明確ではないが、金属薄膜の厚さを単に変えるだけでは効果のないことや、中間層の平均的厚さが非常に薄い場合でも効果が発現することから考えて、記録用レーザ光が照射されて金属薄膜が熱的変形をするさい、界面の相互作用を変える効果等によりその変形を助長しているものと推察される。中間層材料の低い熱伝導率は、与えられたレーザ光による熱を平面方向へ分散させることなく、効率的に基板のプラスチック材料の熱分解や熱変形に寄与させることができるだろう。また、中間層材料の高い融点は、高パワーにおける書き込みに対し金属薄膜の亀裂防止に対し効果が生じるだろう。

平坦なプラスチック基板上に、反射層、吸収層、干渉層といった層を設け、光学的特性を適当に選択することによつて高感度化、高CNR化を計る技術はすでに特開昭57-159692号又は特開昭57-186243号にて公知であるが、本発明では吸収あるいは干渉という光学的性質とは関係なしに効果が発現するので、それらの技術とは根本的に異なるものである。

米国特許第4,360,895号には非常に異つた熱膨張係数を有する少なくとも二重の金属層を含むことによる、孔を開けることがなく変形という形で消去できない永久メモリが可能な構造体が開示される。この技術は熱膨張係数の違いによるバイメタル効果を期待するものである。しかるに該技術は表面が完全に平坦な基板の場合には効果が生じるかも知れないが、本発明者らの研究によれば、表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板には適用できず、該技術と本発明の技術は根本的に異なるものである。例えば後述する実施例及び比較例にてより一層明確になるが、熱膨張係数が大きく異なるPt/Au系、Pt/Ni系、Pt/Al系において本発明の効果は全く得られず、むしろ該中間層の付与により、その記録特性は低下する。一方、バイメタル効果がほとんど期待されないと予想されるPt/Ti系において、本発明は著しい効果が達成されることが認められた。これは、米国特許第4,360,895号が教示する事実を考慮すれば全く意外なことである。ここでこれらの金属の熱膨張係数は、次のとおりである。

Pt	Al	Au
$0.90 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$2.35 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$1.41 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$
Ni	Ti	
$1.28 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	$0.89 \times 10^{-5} \text{ K}^{-1}$	

金属薄膜又は中間層は、スパッタリング法、真空蒸着法、イオンプレーティング法等、常法により形成することが可能であり、成膜方法を特に限定するものではない。

プラスチック基板上に金属薄膜及び中間層を設けてなる該光記録媒体において、プラスチック基板側からレーザ光を入射したときの記録前の反射率が5～60%の範囲であることが必要である。この範囲を超え、低すぎると、記録・再生時にトラッキングが十分に行なえず、安定した記録・再生が困難となる。又、高すぎると、記録用レーザ光を十分に吸収することができず、全く記録ができないか、記録に高パワーを要するので好ましくない。

以上により製造された光記録媒体は、レーザ光を照射することにより、表面の微細な凹凸構造によりレーザ光を強く吸収し、プラスチック基板の局部分解によるガス発生を生起し、金属薄膜の永久変形として認められるバブルを形成することにより、反射率が増大する部分を発生することにより永久的記録を行うことができる。

また、本発明の記録媒体は、任意の保護層により保護

することができる。

以下に実施例をもつて本発明を詳しく説明する。

#### 〔実施例1、比較例A〕

平均表面レベルに対して、横方向に測定した規則的な周期が $0.3 \mu\text{m}$ 、その深さが $0.1 \mu\text{m}$ の凹凸を有する厚さ $1.2 \text{mm}$ 、内径 $15 \text{mm}$ 、外径 $130 \text{mm}$ のポリカーボネート製プラスチック円板を射出成形により成形した。この円板のDSQ法により測定したガラス転移温度は $140^\circ\text{C}$ であつた。次いで、この円板上にスパッタリング法によりCrを $4 \text{nm}$ の厚さで形成した後、同一スパッタリング装置により、厚さ $15 \text{nm}$ のPt膜を形成して光記録媒体を得た。なお、この光記録媒体の反射率は18%であり、波長 $830 \text{nm}$ において信号の記録・再生のためのフォーカシング及びトラッキング制御は十分に行なうことができた。記録用レーザパワーを $1 \sim 10 \text{mW}$ まで逐次変えながら記録を行ない、CNRを測定した。なおCr層を設けず、プラスチック基板とPt反射膜のみからなる光記録媒体を比較例として、同様の測定を行ない、結果を第1図に示した。

さらに $40^\circ\text{C}$ 、95%RHの恒温恒湿槽内に1000時間、暴露した後、同様に波長 $830 \text{nm}$ の半導体レーザを用いて $9 \text{mW}$ で記録し、暴露前後でCNRを比較して、記録安定性を評価した。

第1図から明らかなように、本発明に基づく実施例では、低パワー領域でCNRが急激に立ち上がっていることから記録閾値が明確であり、高パワー領域ではCNRの低下が見られず、広いパワー範囲での記録が可能であつた。さらに記録安定性では、中間層を設けない比較例では、CNRが5dB低下したのに対して、中間層を設けた本発明に基づく実施例では全く変化が認められず、安定した記録特性を示した。

さらに、一度記録を行つた記録媒体を、 $40^\circ\text{C}$ 、95%RHの恒温恒湿条件に暴露後、再生しCNRを測定したところ、暴露によるCNRの低下は全くなかつた。これより本発明の記録媒体は記録後の安定性も優れていることが確認された。

#### 〔実施例2～5、比較例B〕

中間層としてスパッタリング法によりCr及び $\text{SiO}_2$ をそれぞれ設け、その上にPt膜を $15 \text{nm}$ 形成した光記録媒体について同様の測定を行なつた(表2)。本発明に基づく実施例では第1図における実施例と同様の効果が得られ、暴露前後でCNRにも変化がなかつた。しかし本発明に基づかない比較例では記録閾値は明確ではなく、高パワー領域でもCNRが低下した。暴露後はCNRが暴露前に比較して5dB低下した。

9  
第 2 表

	中間層		金属薄膜	
	素材	厚さ(nm)	素材	厚さ(nm)
実施例 2	Cr	2	Pt	15
3	Cr	10	Pt	15
4	SiO <sub>2</sub>	2	Pt	15
5	SiO <sub>2</sub>	4	Pt	15
比較例B	SiO <sub>2</sub>	20	Pt	15

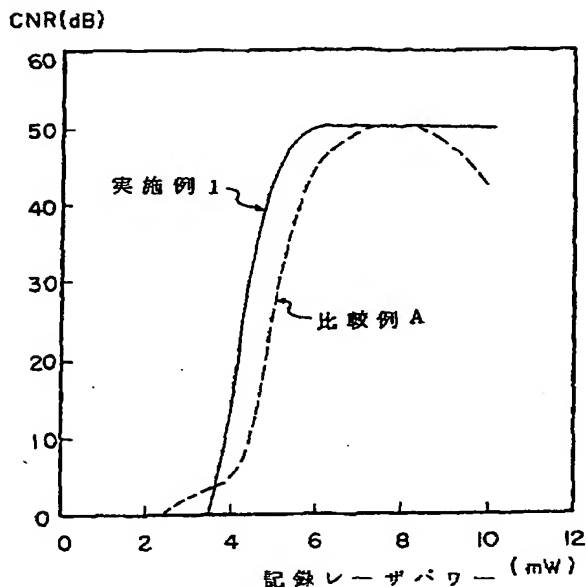
〔実施例6、7、比較例C、D、E〕

中間層としてスパッタリング法によりTi、V、Ni、Al、Auをそれぞれ設け、その上にPt膜を12nm形成した光記録媒体について同様の測定を行なった。(表3)

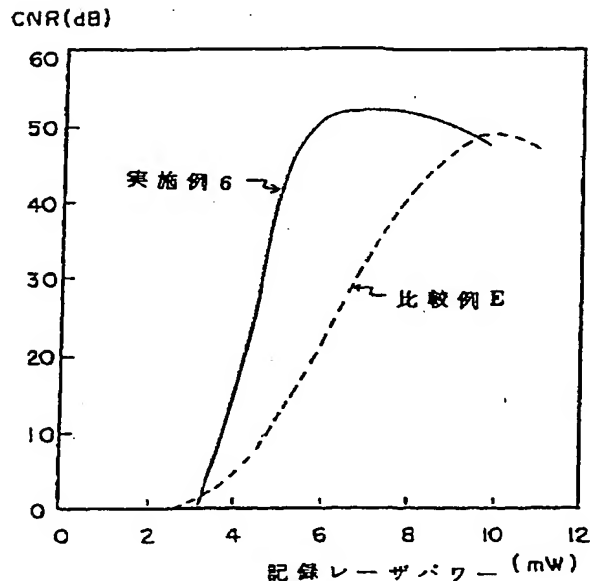
第 3 表

	中間層		金属薄膜	
	素材	厚さ(nm)	素材	厚さ(nm)
実施例 6	Ti	6	Pt	12
// 7	V	6	Pt	12
比較例C	Ni	6	Pt	12
// D	Al	6	Pt	12
// E	Au	6	Pt	12

〔第1図〕



〔第2図〕



20

\*

10

\* 本発明に基づく実施例では第1図における実施例と同様の効果が得られ、暴露前後で記録したCNRにも変化がなかった。しかし本発明に基づかない比較例では記録閾値が明確ではなく、高パワー領域でのCNRの低下も大きかった。第2図には実施例6と比較例Eについて例示した。

〔発明の効果〕

本発明によれば、表面に微細な凹凸構造を有するプラスチック基板の上に金属薄膜を設けてなる光記録媒体において、上該プラスチック基板と金属薄膜の間に中間層を設けることにより、記録閾値が明確であり、広い記録パワー範囲で安定した記録が可能であり、過酷な環境条件下におかれても記録安定性に優れた光記録媒体を得ることができる。

〔図面の簡単な説明〕

第1図は、実施例1及び比較例Aについての記録レーザーパワーとCNRとの関係を示した図である。また第2図は、実施例6及び比較例Eについての記録レーザーパワーとCNRとの関係を示した図である。

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**